

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001717

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-028400
Filing date: 04 February 2004 (04.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 4 日
Date of Application:

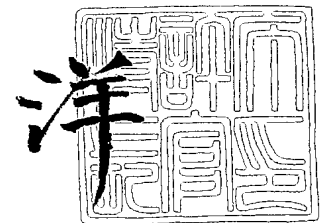
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 8 4 0 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 8 4 0 0]

出 願 人
Applicant(s): 学校法人神奈川大学
 J S R 株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04548
【提出日】 平成16年 2月 4日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07C 13/00
C07C 37/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢三丁目 6 番 8 号
【氏名】 西久保 忠臣

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区六角橋四丁目 1 1 番 2 8 号 ラークビル
ズB棟 1 0 2 号
【氏名】 工藤 宏人

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県座間市南栗原二丁目 2 番 4 5 号
【氏名】 三谷 浩司

【特許出願人】
【識別番号】 592218300
【氏名又は名称】 学校法人神奈川大学

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 J S R 株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【選任した代理人】
【識別番号】 100089347
【弁理士】
【氏名又は名称】 木川 幸治

【選任した代理人】
【識別番号】 100098213
【弁理士】
【氏名又は名称】 樋口 武

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

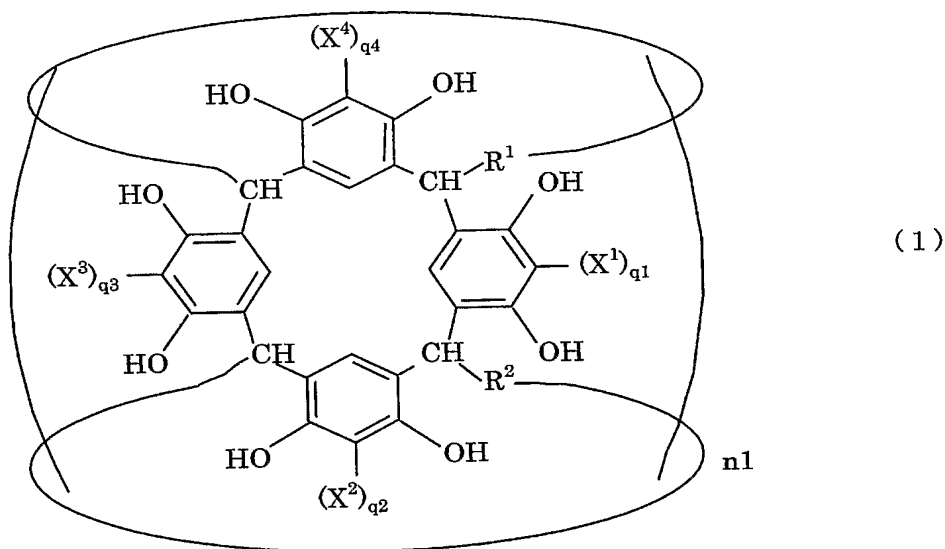
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0305595
【包括委任状番号】 0305596
【包括委任状番号】 9901258

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1) で表されるカリックスアレーン系化合物。

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立に炭素数 1～8 の置換又は非置換アルキレン基； X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は相互に独立に炭素数 1～10 の置換又は非置換アルキル基、炭素数 2～10 の置換又は非置換アルケニル基、炭素数 2～10 の置換又は非置換アルキニル基、炭素数 7～10 の置換又は非置換アラルキル基、炭素数 1～10 の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^1 、 q^2 、 q^3 、 q^4 は相互に独立に 0 又は 1 の整数、 $n1$ は 2 又は 3 の整数を表す。)

【請求項 2】

式 (1) において、 $n1 = 3$ である請求項 1 に記載のカリックスアレーン系化合物。

【請求項 3】

式 (1) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 が各々メチル基である請求項 1 又は 2 に記載のカリックスアレーン系化合物。

【請求項 4】

式 (1) において、 $q^1 \sim q^4$ が 0 である請求項 1 又は 2 に記載のカリックスアレーン系化合物。

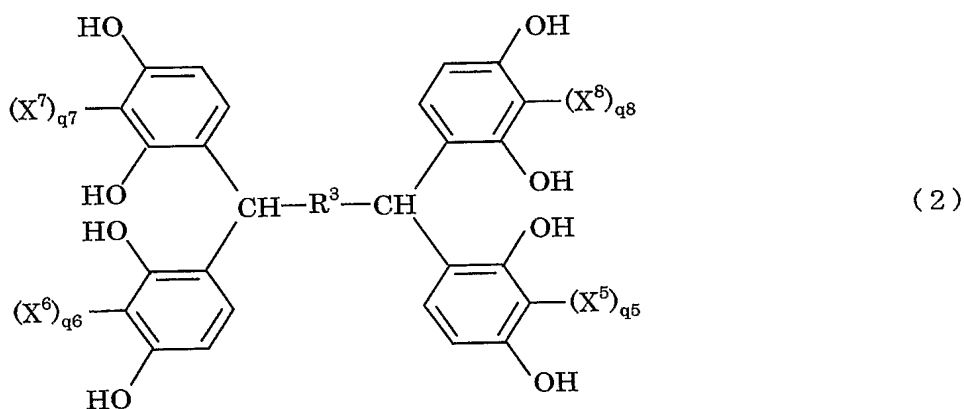
【請求項 5】

式 (1) において、 R^1 及び R^2 が相互に独立に、炭素数 3、5、7 又は 8 のアルキレン基である請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のカリックスアレーン系化合物。

【請求項 6】

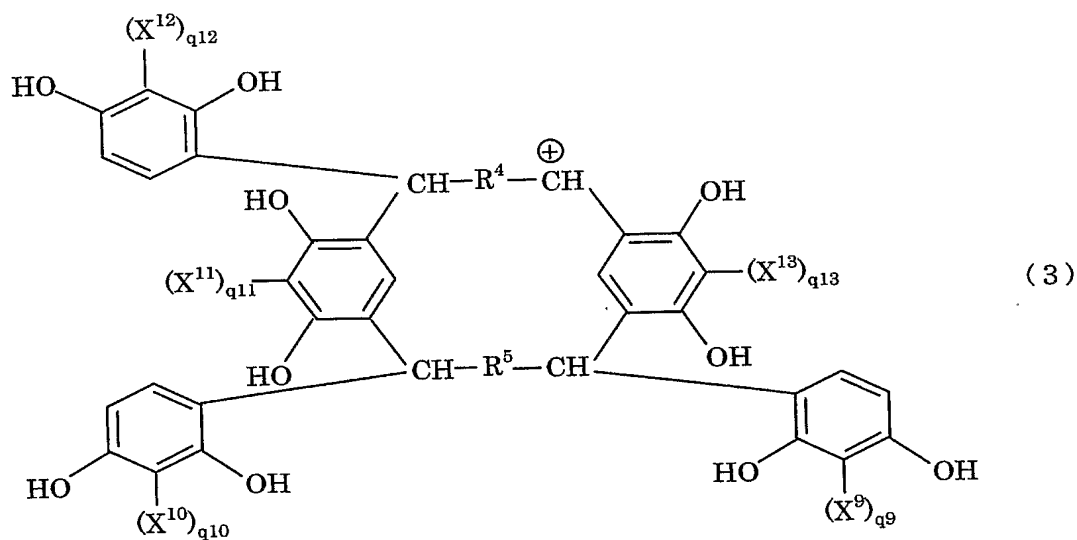
式 (2)、式 (3) 及び式 (4) で表される群から選ばれる少なくとも 1 つのカリックスアレーン系化合物の中間体。

【化 2】



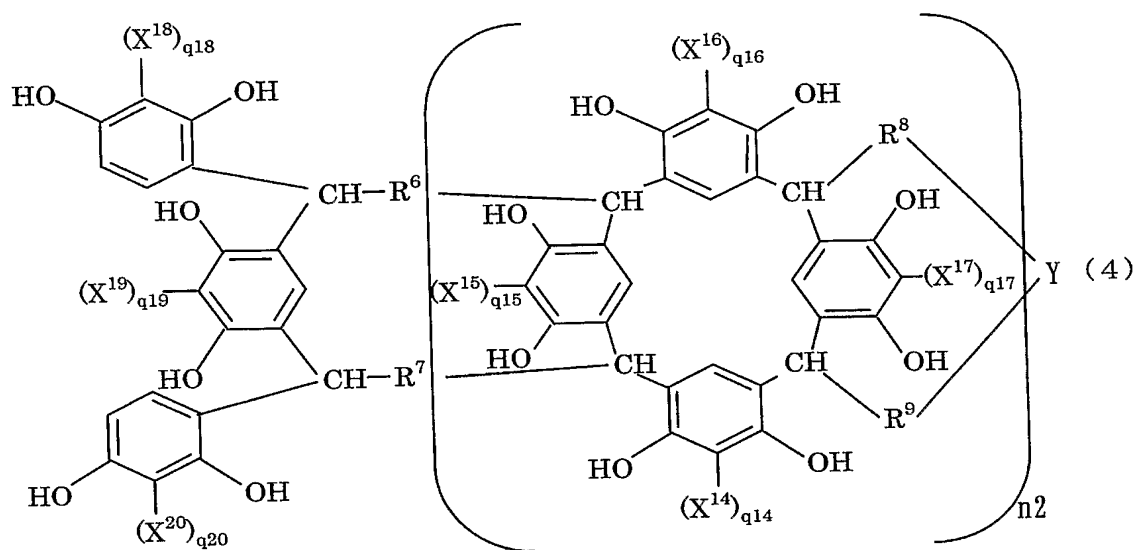
(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^5 、 q^6 、 q^7 、 q^8 は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化 3】



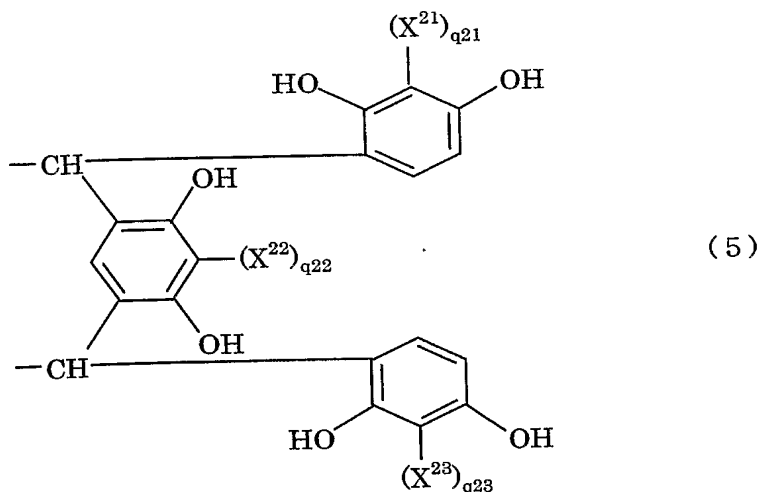
(式中、 R^4 及び R^5 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^9 、 q^{10} 、 q^{11} 、 q^{12} 、 q^{13} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化4】



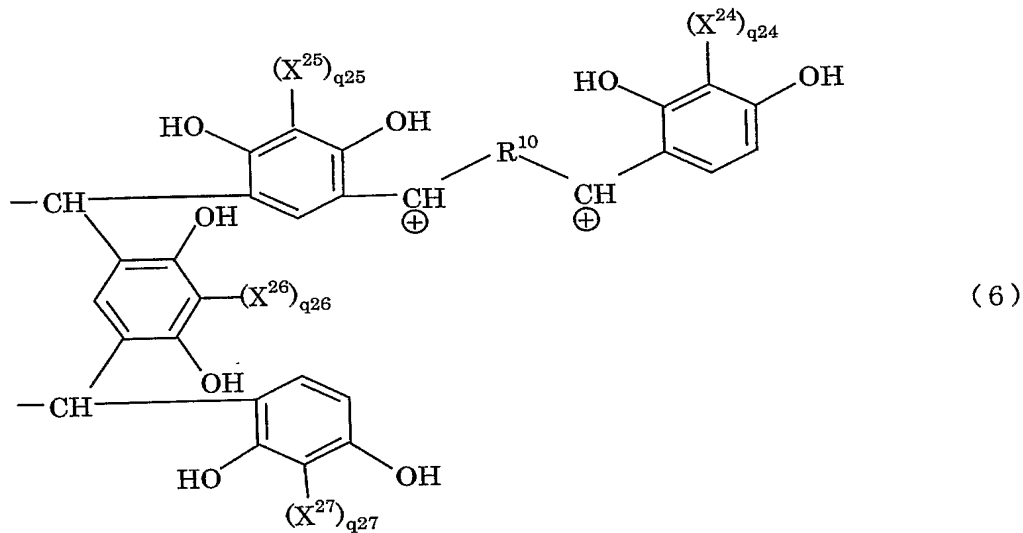
(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{14} 、 X^{15} 、 X^{16} 、 X^{17} 、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{14} 、 q^{15} 、 q^{16} 、 q^{17} 、 q^{18} 、 q^{19} 、 q^{20} は相互に独立に0又は1の整数； n_2 は0～2の整数を表し； Y は式(5)～(10)で表される基からなる群から選ばれる基、但し、 Y が式(10)で表される基の場合には、 Y は式(10)で表される2つの基からなる。)

【化5】



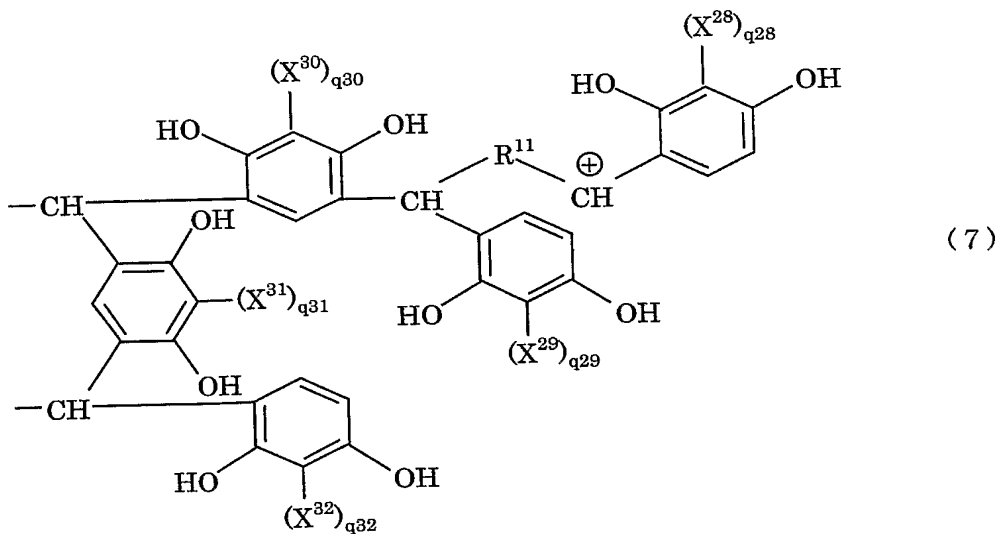
(式中、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{21} 、 q^{22} 、 q^{23} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化6】



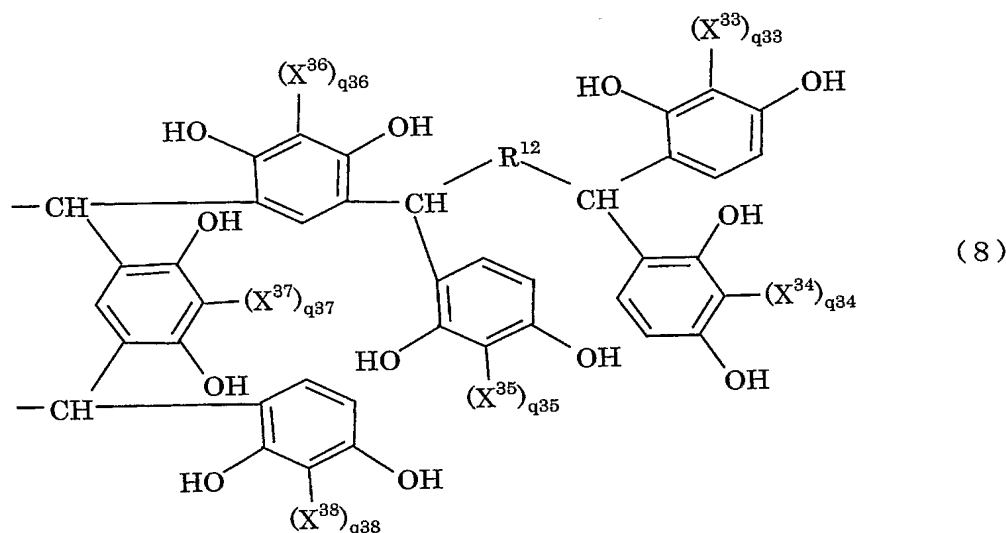
(式中、 R^{10} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{24} 、 X^{25} 、 X^{26} 、 X^{27} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{24} 、 q^{25} 、 q^{26} 、 q^{27} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化7】



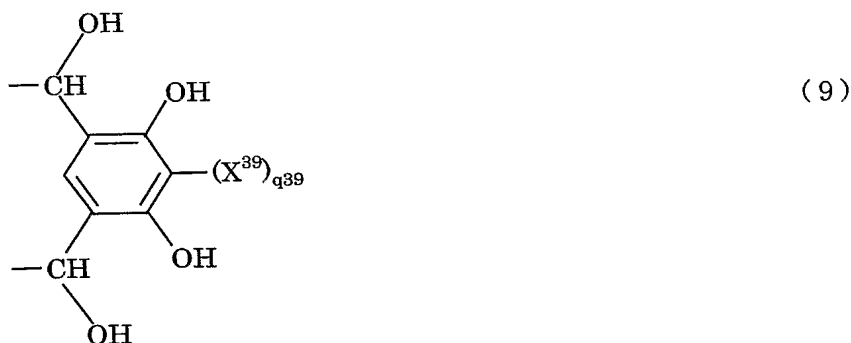
(式中、 R^{11} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{28} 、 X^{29} 、 X^{30} 、 X^{31} 、 X^{32} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{28} 、 q^{29} 、 q^{30} 、 q^{31} 、 q^{32} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化 8】



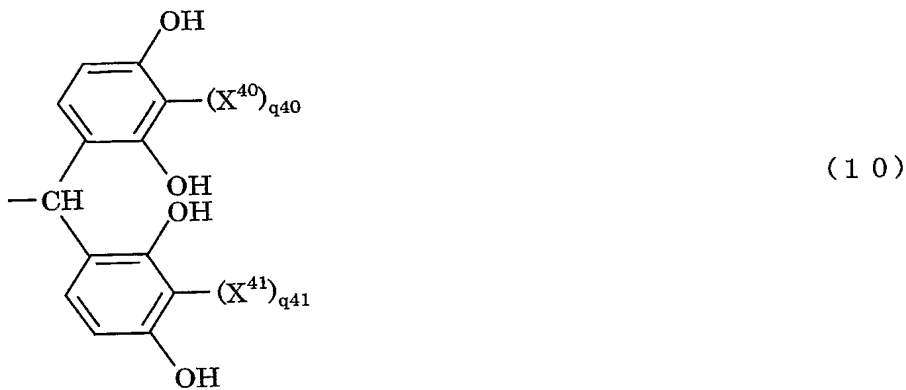
(式中、 R^{12} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、 X^{36} 、 X^{37} 、 X^{38} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{33} 、 q^{34} 、 q^{35} 、 q^{36} 、 q^{37} 、 q^{38} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【化 9】



(式中、 X^{39} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{39} は0又は1の整数を表す。)

【化 10】



(式中、 X^{40} 、 X^{41} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{40} 、 q^{41} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【請求項 7】

式(2)～(10)において、 $X^5 \sim X^{41}$ がメチル基である請求項6に記載のカリックスアレーン系化合物の中間体。

【請求項 8】

式(2)～(10)において、 $q^5 \sim q^{41}$ が0である請求項6に記載のカリックスアレーン系化合物の中間体。

【請求項 9】

式(2)～(10)において、 $R^3 \sim R^{12}$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基である請求項6～8の何れか1項に記載のカリックスアレーン系化合物の中間体。

【請求項 10】

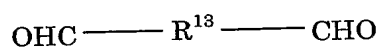
式(11)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物及び式(12)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を縮合させるカリックスアレーン系化合物の製造方法。

【化 11】



(式中、 X^{42} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{42} は0又は1の整数を表す。)

【化 12】



(12)

(式中、 R^{13} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

【請求項 11】

式(11)において、 X^{42} がメチル基である請求項10に記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

【請求項 12】

式(11)において、 q^{42} が0である請求項10に記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

【請求項 13】

式(12)において、 R^{13} が炭素数3、5、7又は8のアルキレン基である請求項10～12の何れか1項に記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】カリックスアレーン系化合物、その製造方法及びカリックスアレーン系化合物の中間体

【技術分野】

【0001】

本発明は、カリックスアレーン系の新規な化合物、その製造方法及び中間体に関し、特に包摂化合物等としての利用が期待でき、官能基の導入による機能化が容易なカリックスアレーン系の新規な化合物、その製造方法及び中間体に関する。

【背景技術】

【0002】

カリックスアレーン系化合物は、一般にはフェノール、レゾルシノール等のフェノール系化合物とアルデヒド系化合物の縮合により得られる環状オリゴマーである。近年、カリックスアレーン系化合物はホスト-ゲスト化学の分野においてクラウンエーテル、シクロデキストリンに次ぐ、第三の包接化合物として注目されている。カリックスアレーン系化合物の中でもレゾルシノール系化合物とアルデヒド系化合物との縮合物であるカリックスレゾルシノールアレーン系化合物については、大きなゲストの包接を目的とした検討が種々なされており、レゾルシノール環の化学修飾により空孔をより大きく、深くした誘導体が数多く合成されている。

【0003】

例えば、隣り合うレゾルシノール環の水酸基対を共有結合で架橋するとコーン配座が強固に固定されたかご型のキャビタンドが得られる。このような架橋法として、ジハロメタンを用いるアルキル化（非特許文献1参照）、ジアルキルジクロロシランを用いたシリル化（非特許文献2参照）などが報告されている。また、レゾルシノール系化合物として、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ （非特許文献3参照）、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ （非特許文献4参照）、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}$ （非特許文献5参照）等の官能基を有する誘導体を用いた例が報告されている。更に、適当な官能基を持つ2種類以上のキャビタントを $\text{S}_\text{N}2$ 反応により連結するとカプセル型のカルセランドが得られることも報告されている（非特許文献6参照）。しかし、これらのキャビタント類は反応性基が残っていないために、更なる化学修飾が困難である。

【0004】

【非特許文献1】 J. R. Moran, S. Karbach, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 104, 5826, (1982)

【非特許文献2】 D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, and K. N. Trueblood, J. Am. Chem. Soc., 107, 2574, (1985)

【非特許文献3】 M. L. C. Quan, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 113, 2754, (1991)

【非特許文献4】 J. C. Sherman, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 111, 4527, (1989)

【非特許文献5】 J. C. Sherman and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 111, 4527, (1989)

【非特許文献6】 P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. Hoorn, and D. N. Reoindhoven, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1292, (1994)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、カルセランドのような立体構造を有するカリックスアレーン系の新規な化合物であって、化学修飾が容易な化合物を提供することを特徴とする。

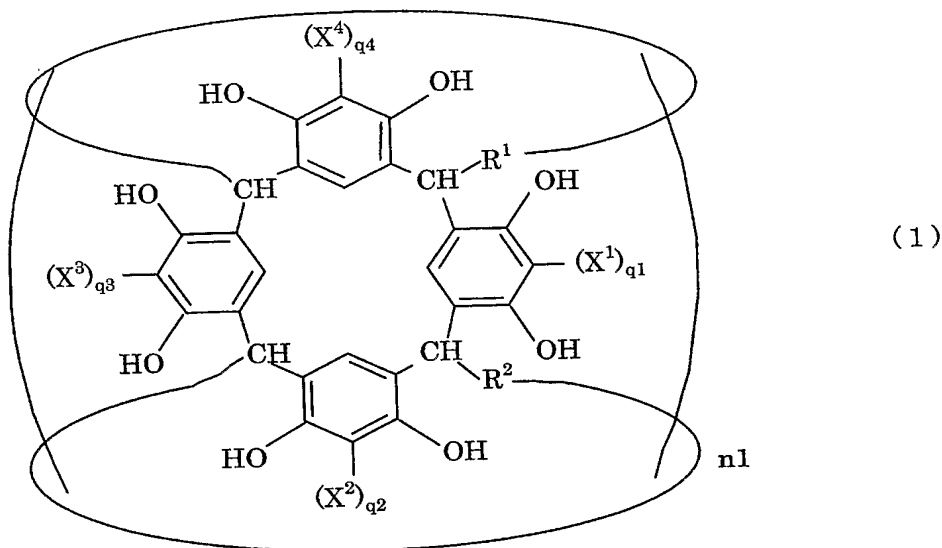
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物を提供するものである。

【0007】

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^1 、 q^2 、 q^3 、 q^4 は相互に独立に0又は1の整数； $n1$ は2又は3の整数を表す。)

【0008】

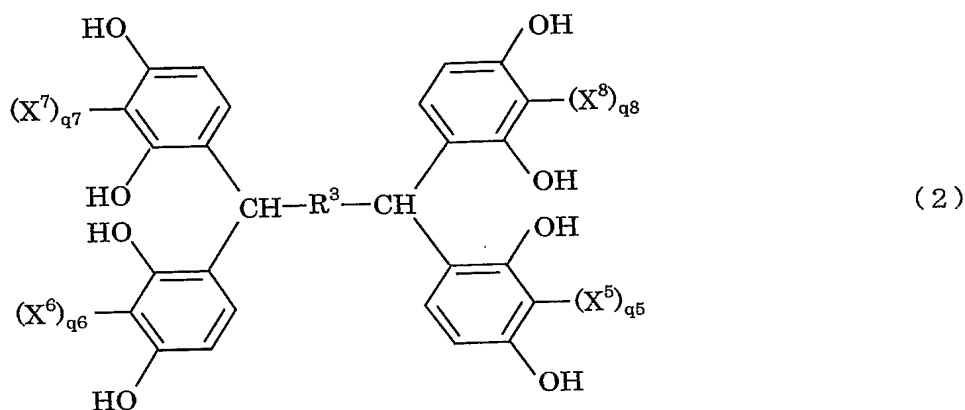
式(1)において、 $n1=3$ であることが好ましい。また、式(1)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 が相互に独立にメチル基であることが好ましい。また、式(1)において、 q^1 、 q^2 、 q^3 、 q^4 が0であることも好ましい。また、式(1)において、 R^1 及び R^2 が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることが好ましい。

【0009】

本発明はまた、式(2)、式(3)及び式(4)で表される群から選ばれる少なくとも1つのカリックスアレーン系化合物の中間体を提供するものである。

【0010】

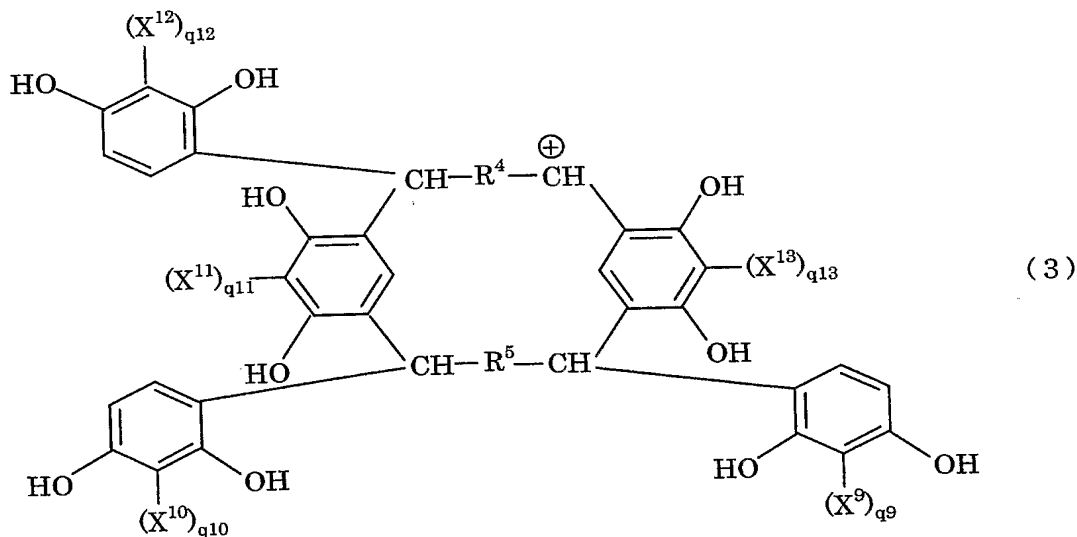
【化2】



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^5 、 q^6 、 q^7 、 q^8 は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0011】

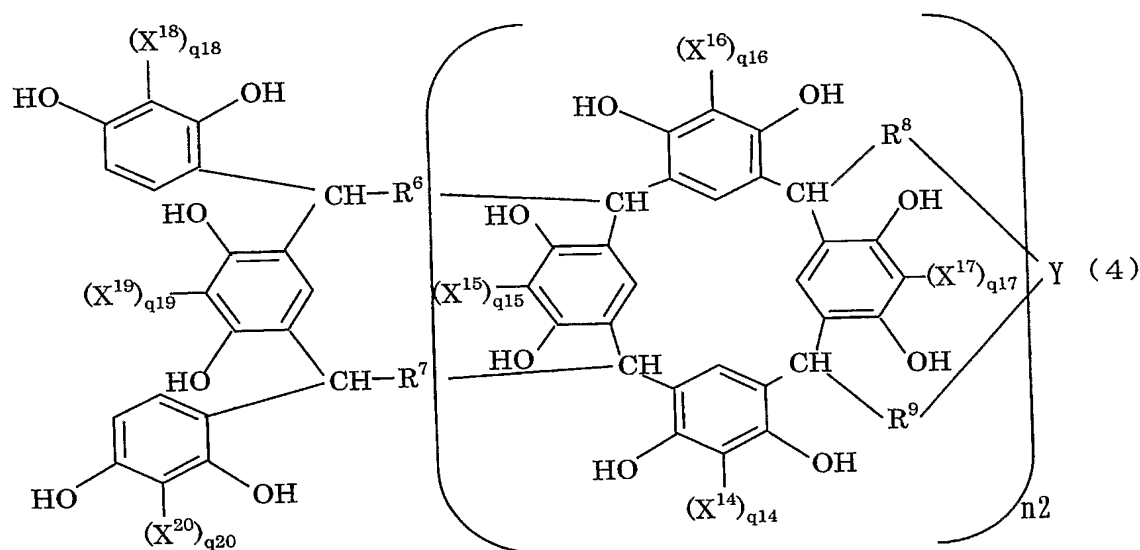
【化3】



(式中、 R^4 及び R^5 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^9 、 q^{10} 、 q^{11} 、 q^{12} 、 q^{13} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0012】

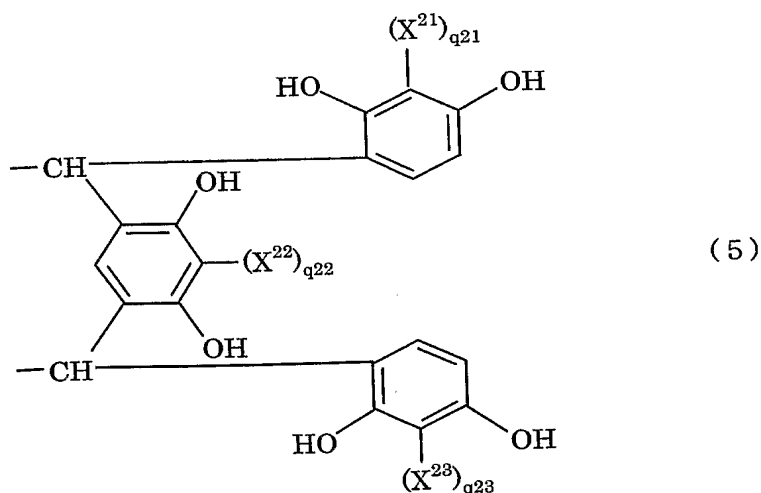
【化 4】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{14} 、 X^{15} 、 X^{16} 、 X^{17} 、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{14} 、 q^{15} 、 q^{16} 、 q^{17} 、 q^{18} 、 q^{19} 、 q^{20} は相互に独立に0又は1の整数； n_2 は0～2の整数を表し； Y は式(5)～(10)で表される基からなる群から選ばれる基、但し、 Y が式(10)で表される基の場合には、 Y は式(10)で表される2つの基からなる。)

【0013】

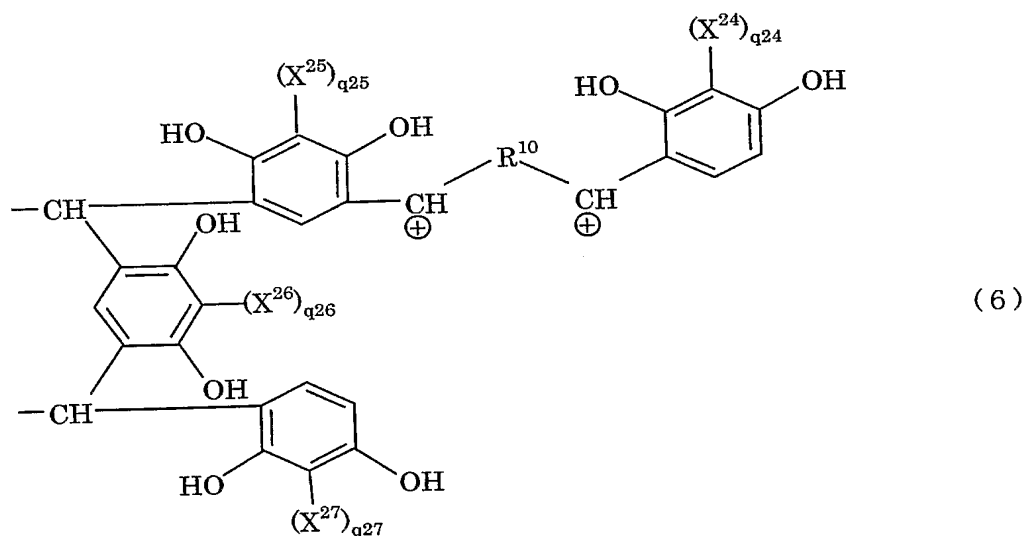
【化 5】



(式中、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{21} 、 q^{22} 、 q^{23} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0014】

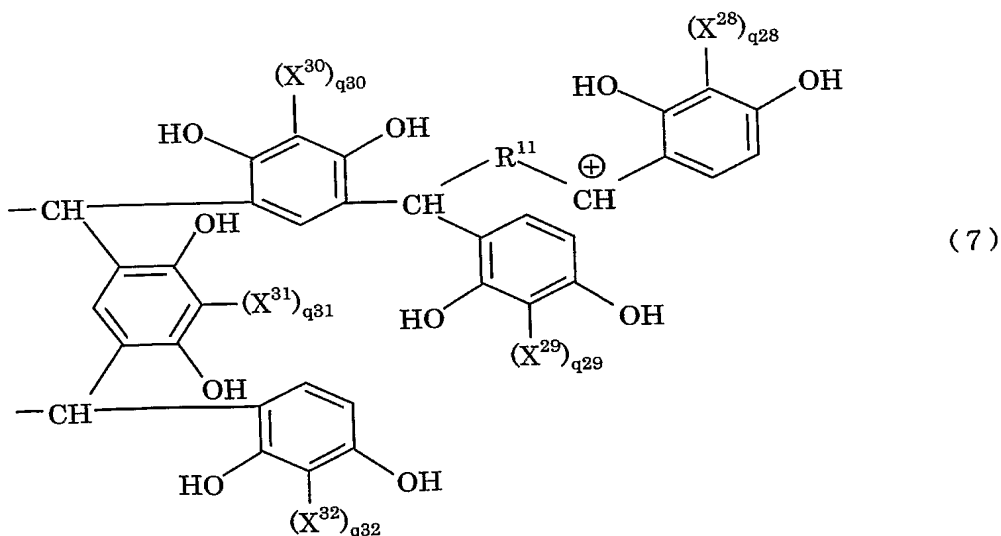
【化6】



(式中、 R^{10} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{24} 、 X^{25} 、 X^{26} 、 X^{27} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{24} 、 q^{25} 、 q^{26} 、 q^{27} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0015】

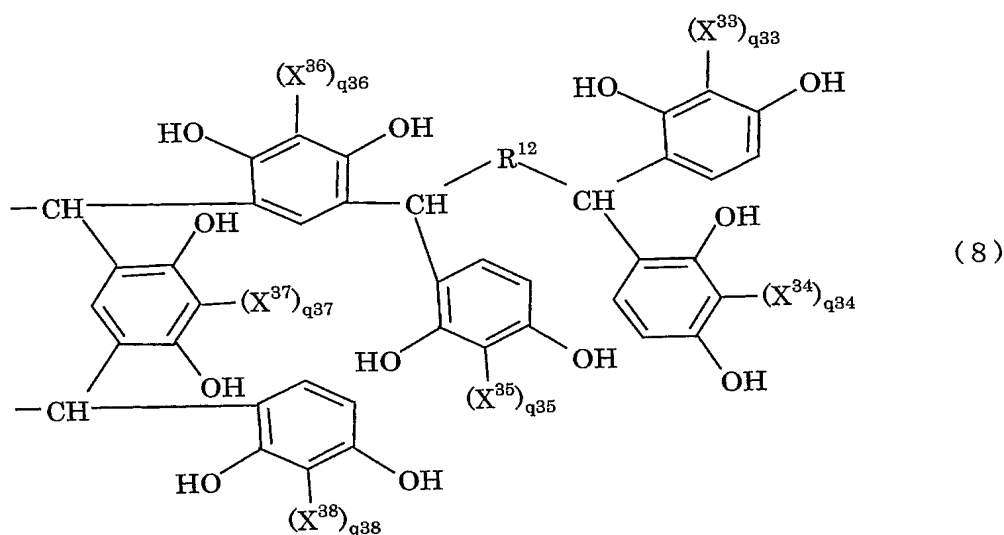
【化7】



(式中、 R^{11} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{28} 、 X^{29} 、 X^{30} 、 X^{31} 、 X^{32} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{28} 、 q^{29} 、 q^{30} 、 q^{31} 、 q^{32} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0016】

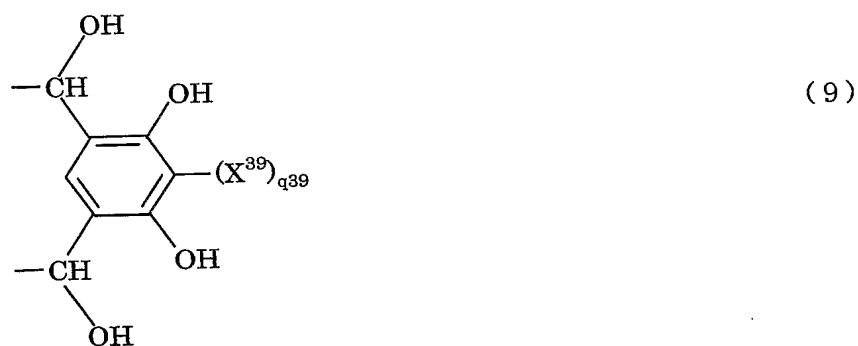
【化8】



(式中、 R^{12} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、 X^{36} 、 X^{37} 、 X^{38} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{33} 、 q^{34} 、 q^{35} 、 q^{36} 、 q^{37} 、 q^{38} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0017】

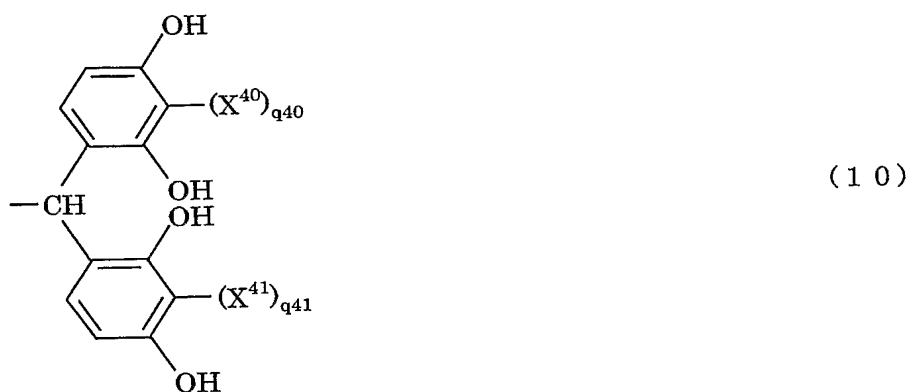
【化9】



(式中、 X^{39} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{39} は0又は1の整数を表す。)

【0018】

【化10】



(式中、 X^{40} 、 X^{41} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{40} 、 q^{41} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

【0019】

式(2)～(10)において、 $X^5 \sim X^{41}$ が相互に独立にメチル基であることが好ましい。また、式(2)～(10)において、 $q^5 \sim q^{41}$ が0であることも好ましい。また、式(2)～(10)において、 $R^3 \sim R^{12}$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることが好ましい。

【0020】

本発明はまた、式(11)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物及び式(12)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を縮合させるカリックスアレーン系化合物の製造方法を提供するものである。

【0021】

【化11】



(式中、 X^{42} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{42} は0又は1の整数を表す。)

【0022】

【化12】



(式中、 R^{13} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

【0023】

式(11)において、 X^{42} がメチル基であることが好ましい。また、式(11)において、 q^{42} が0であることも好ましい。また、式(12)において、 R^{13} が炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明のカリックスアレーン系化合物は、カルセランドのような立体構造を有するため、包摂化合物等としての使用が期待でき、更に官能基の導入による機能化が容易となる。また、本発明のカリックスアレーン系化合物の中間体は、上記のカリックスアレーン系化合物の中間原料として好適に用いることができる。更に本発明のカリックスアレーン系化合物の製造方法は、上記のカリックスアレーン系化合物を好適に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

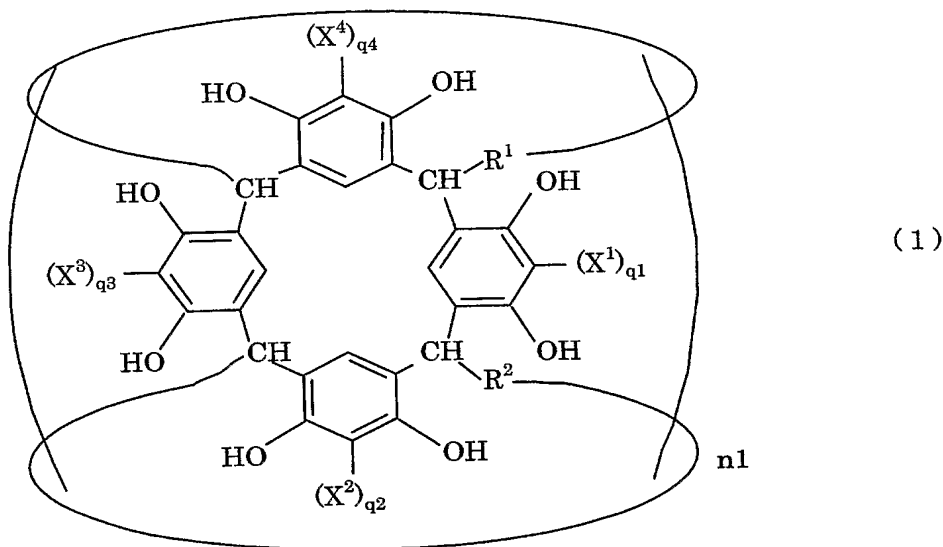
以下、本発明の、カリックスアレーン系化合物、その製造方法及び中間体について、具体的な実施形態に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0026】

本発明のカリックスアレーン系化合物は、下記、式(1)で表される。

【0027】

【化13】



(式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^1 、 q^2 、 q^3 、 q^4 は相互に独立に0又は1の整数； $n1$ は2又は3の整数を表す。)

【0028】

式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物において、芳香環は1置換又は非置換のレゾルシノール環である。芳香環が1置換又は非置換のレゾルシノール環であると、配座の固定が容易となり、包摂化合物として好適に用いることができるとともに、水酸基に対する化学修飾による機能化が容易となる。

【0029】

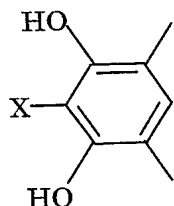
また、1つの芳香環における水酸基以外の置換基（各 $X^1 \sim X^4$ ）は、なくてもよいが、目的に応じて種々の置換基を付けることも可能である。置換基（各 $X^1 \sim X^4$ ）としては、例えば炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基が挙げられる。ここで、置換基（各 $X^1 \sim X^4$ ）は、同一であっても各々異なっているもよい。

【0030】

芳香環が1置換のレゾルシノール環の場合の芳香環の部分は、通常、式（13）で表される構造となることが好ましい。ここで、Xはメチル基であることが好ましい。

【0031】

【化14】



(13)

【0032】

式（1）で表されるカリックスアレーン化合物において、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基である。この中でも、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基を基本骨格とする置換又は非置換のアルキレン基が、環状体を容易に形成できる点で好ましい。更に R^1 及び R^2 がいずれも炭素数3の直鎖のアルキレン基の場合に非常に収率良く環状3量体を形成することができる。

【0033】

式（1）で表されるカリックスアレーン化合物において、 n_1 は2又は3、即ち2量体又は3量体である。2量体又は3量体となったところで容易に環化し、耐熱性の高い化合物となり、幅広い用途に使用可能となる。

【0034】

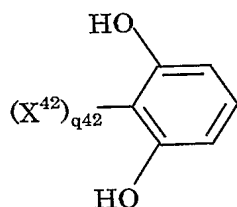
このような式（1）で表されるカリックスアレーン化合物は、上述のように、そのまま、又は機能化することにより、高耐熱の包摂化合物としての使用、硬化性材料やレジスト材の成分としての使用が可能である。更にこのカリックスアレーン化合物を複数重ねて筒状の構造とすることも可能となる。そして、このような筒状構造の内部空洞部分にポリアニリン等の導電性ポリマーを配置することにより、絶縁性であるカリックスアレーン系化合物に囲まれた非常に微細な導電路を形成することができ、超微細電子回路等種々の分野に適用しうる。

【0035】

次に、カリックスアレーン系化合物の製造方法について説明する。上述のようなカリックスアレーン系化合物は、下記式（11）で表される化合物と下記式（12）で表される化合物を縮合させることにより得ることができる。

【0036】

【化15】

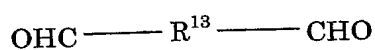


(11)

(式中、 X^{42} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{42} は0又は1の整数を表す。)

【0037】

【化16】



(12)

(式中、 R^{13} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

【0038】

式(11)で表される化合物は、1置換又は非置換のジヒドロキシベンゼンであり、式(11)における X^{42} 及び q^{42} は、式(1)における $X^1 \sim X^4$ 及び $q^1 \sim q^4$ に各々対応する。式(11)で表される化合物の具体例としては、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、2-ブチルレゾルシノール等が挙げられ、これらの中の少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。この中でも特にレゾルシノール及び2-メチルレゾルシノールが好ましい。

【0039】

式(12)で表される化合物はジアルデヒド系の化合物であり、式(12)における R^{13} は、式(1)における R^1 、 R^2 に対応する。式(12)で表される化合物の具体例としては、1,5-ペンタンジアル、1,7-ヘプタンジアル、1,9-ノナンジアル、1,10-デカンジアル等が挙げられる。これらの中の少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。

【0040】

式(11)で表される化合物(以下、化合物(A)という)と、式(12)で表される化合物(以下、化合物(B)という)の比に特に制限はないが、収率の観点から、化合物(B)/化合物(A)が、0.05～0.85の範囲であることが好ましく、0.075～0.6の範囲であることが更に好ましく、0.1～0.3の範囲であることが特に好ましい。反応溶液中のモノマー濃度(化合物(A)と(B)の合計の濃度)に特に制限はないが、収率の観点から2mol/L以上であることが好ましく、4mol/L以上であることが更に好ましく、4～10mol/Lの範囲であることが特に好ましい。

【0041】

これらの化合物を溶媒中、触媒の存在下で脱水縮合させる。触媒としては酸触媒等が挙げられる。

【0042】

これらの化合物を脱水縮合させることにより逐次的に反応が進む。即ち、化合物(A)と化合物(B)とが逐次的に縮合し、中間体を生成しながら縮合反応が進み、最終的にカリックスアレーン系の化合物を生成する。中間体の生成過程は、例えば以下になる。化合物(A)の4分子と化合物(B)の1分子が縮合して、式(2)で表される中間体1

が生成する。これに化合物(B)及び(A)が逐次的に縮合し：式(3)で表される中間体2；式(4)において $n=0$ 、Yが式(5)で表される中間体3；式(4)において $n=0$ 、Yが式(6)で表される中間体4；式(4)において $n=0$ 、Yが式(7)で表される中間体5；式(4)において $n=0$ 、Yが式(8)で表される中間体6；式(4)において $n=1$ 、Yが式(5)で表される中間体7；式(4)において $n=1$ 、Yが式(10)で表される2つの中間体8；式(4)において $n=1$ 、Yが式(7)で表される中間体9；式(4)において $n=1$ 、Yが式(8)で表される中間体10；式(4)において $n=2$ 、Yが式(5)で表される中間体11；式(4)において $n=2$ 、Yが式(10)で表される2つの中間体12；等が逐次的に生成して行く。そして、中間体11から2分子の H_2O と2分子の化合物(A)が外れて、式(4)において $n=2$ 、Yが式(9)で表される中間体13が生成し、更に2分子の H_2O が外れる脱水縮合により環化して、式(1)において $n=3$ で表される3量体が生成する。

【0043】

化合物(A)としてレゾルシノール、化合物(B)としてペンタンジオールを用いた際の各中間体の生成過程の1つの具体例を図1及び図2に示す。

【0044】

このような中間体は、反応の途中で安定的に取り出すことができるため、このような中間体を原料としてカリックスアレン系化合物を製造することも可能である。従って、上述のような中間体もカリックスアレン系化合物の製造原料として好適に用いることができる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】

(実施例1：レゾルシノールとグルタルアルデヒド(1, 5-ペンタンジアル)との反応によるカリックスアレン系化合物(以下CRAという)の合成)
レゾルシノール2.20g(20mmol)をエタノール4.5mLに溶解させ塩酸1.5mL加えた。この溶液を攪拌しながら5℃まで氷冷し、グルタルアルデヒドの50%水溶液0.40g(2mmol)をゆっくりと滴下した。その後、80℃で48時間加熱し、濁った黄色の溶液を得た。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ過により取得後、メタノールで3回洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び 1H -NMRで行って行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(14)に示す。なお、式(14)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

【0047】

MALDI-TOF-MS：分子量1705.86の化合物のみが得られたことが示された。

収量：0.43g(収率：79%)

IR(film法)： (cm^{-1})

3406(ν_{OH})；2931(ν_{C-H})；1621、1505、1436($\nu_{C=C(aromatic)}$)

1H -NMR(500MHz、溶媒 $CDCl_3$ 、内部標準TMS)： δ (ppm)=0.86~2.35(b, 32.0H, H^a , H^b)、

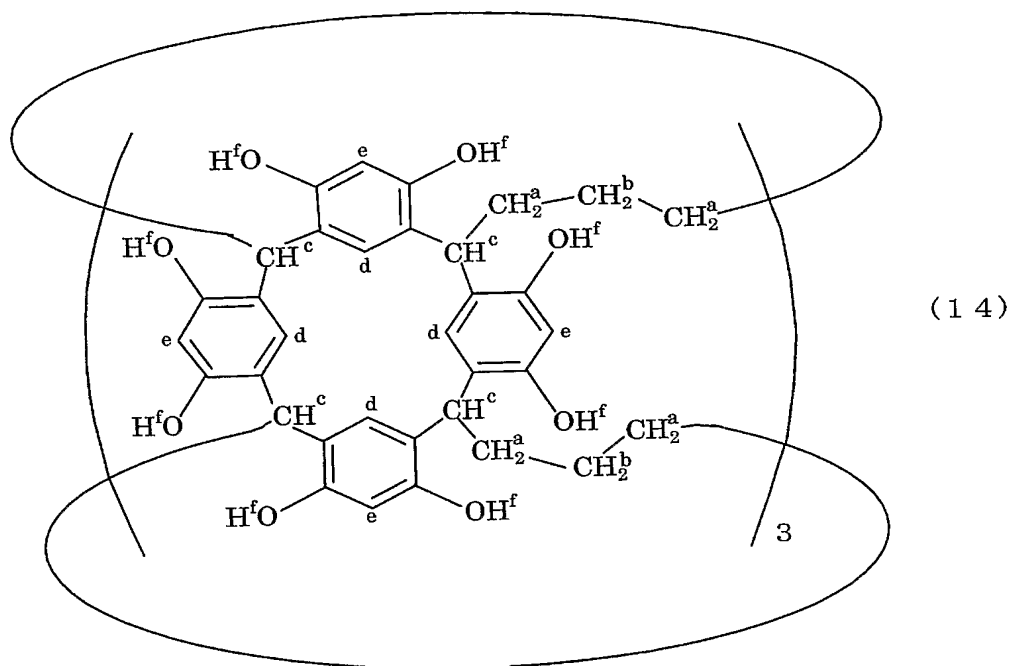
3.98~4.22(m, 4.0H, H^c)、

6.09~7.42(m, 8.0H, aromatic H^d , H^e)

8.65~9.56(m, 8.0H, OH^f)

【0048】

【化17】



【0049】

(実施例2: グルタルアルデヒド/レゾルシノール比の検討)
 溶媒として、N-メチルピロリドン (NMP) 9 mL 用い、塩酸を 3.0 mL 加え、レゾルシノールを 20 mmol 用い、グルタルアルデヒド (GA) の量を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてCRA環状体を合成した。その結果を図3に示す。GAの割合の減少に伴い、環状体の収率が増加した。そして、仕込み比0.2 (GA:レゾルシノール=1:5) の場合に、収率73%で最大となった。また、仕込み比1.0 (GA:レゾルシノール=1:1) では反応開始10分後にゲル化した。

【0050】

(実施例3: 反応時間の検討)
 グルタルアルデヒド/レゾルシノールのモル比を0.2とし、反応時間を種々変化させた以外は実施例2と同様にしてCRA環状体を合成した。結果を図4に示す。反応時間の増加に伴い、環状体の収率が増加した。そして、反応開始48時間後に収率73%で最大となった。

【0051】

(実施例4: モノマー濃度の検討)
 反応溶液中の初期のモノマー濃度 (グルタルアルデヒドとレゾルシノールの合計の濃度) を種々変化させた以外は、実施例3と同様にしてCRA環状体を合成した。結果を図5に示す。モノマー濃度は高い方が高収率で得られ、6.6 mol/L のとき収率が最大となった。また、更に濃度を高くすると収率は減少した。

【0052】

これらの条件検討の結果、最適条件は仕込み比0.2、モノマー濃度6.6 mol/L、反応時間48時間であった。

【0053】

(実施例5: 反応中間体の構造決定)
 反応機構を解明するため、反応初期における反応中間体の構造決定をMALDI-TOF-MSで行った。中間体合成の反応条件は反応時間効果の結果から、反応時間15分で行った。反応終了後、反応溶液をそのままMALDI-TOF-MSで分子量を測定した。得られたMALDI-TOF-MSのスペクトルデータを図6に示す。

【0054】

MALDI-TOF-MSの結果から、中間体は分子量約500~2000のオリゴマー類で、その構造はラダー構造を有することが判明した。そして、検出された中間体1~12は、各々図1及び2において対応する番号で示す構造であることが確認された。

【0055】

(実施例6: 1, 7-ヘプタンジアルとレゾルシノールによるCRAの合成)
レゾルシノール 2.20 g (20 mmol) をエタノール 4.5 mL に溶解させ塩酸 1.5 mL 加えた。この溶液を攪拌しながら5℃まで氷冷し、1, 7-ヘプタンジアル 0.26 g (2 mmol) をゆっくりと滴下した。その後、80℃で48時間加熱し、濁った黄色の溶液が得られた。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ取後、メタノールで3回洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(15)に示す。なお、式(15)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

【0056】

収量: 0.12 g (収率: 20%)

IR (film法): (cm⁻¹)

3406 (ν_{OH}); 2931 (ν_{C-H}); 1621、1505、1436 (ν_{C=C(aromatic)})

¹H-NMR (500 MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS): δ (ppm) = 0.8

5~2.35 (b, 20.0 H, H^a, H^b)、

3.98~4.22 (m, 4.0 H, H^c)、

6.09~7.42 (m, 8.0 H, aromatic H^d, H^e)、

8.65~9.56 (m, 8.0 H, OH^f)

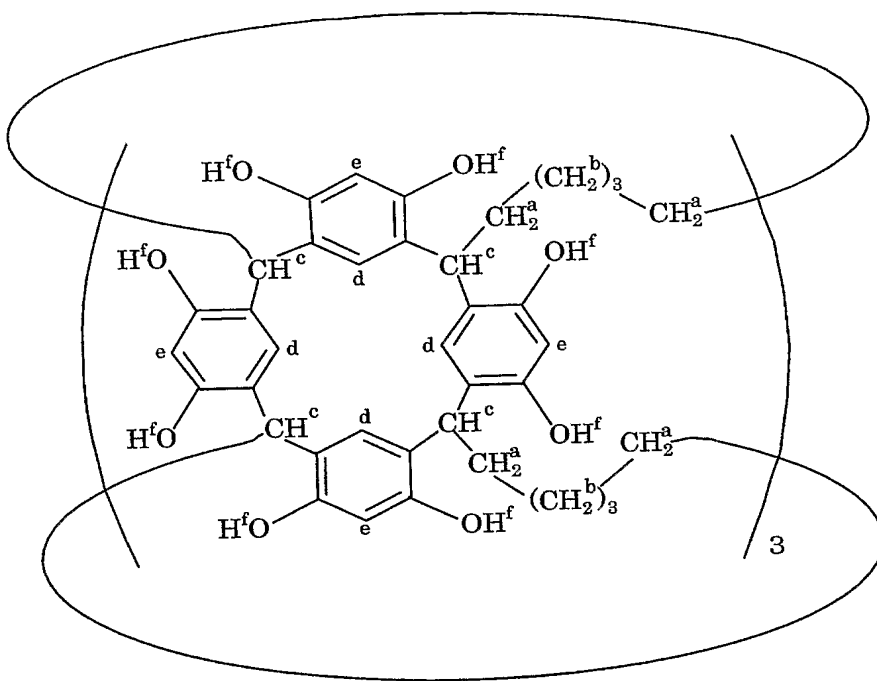
質量分析MALDI-TOF-MS

計算値 (m/z) 1884.9 [M+H]⁺

実測値 (m/z) 1885.3 [M+H]⁺

【0057】

【化18】



(15)

【0058】

(実施例7: 1, 9-ノナンジアルとレゾルシノールによるCRAの合成)
 1, 7-ヘプタンジアルに代えて、1, 9-ノナンジアル 0.31 g (2 mmol) を用いた以外は、実施例6と同様にして合成を行い、構造確認を行った。この化合物の構造を式(16)に示す。なお、式(16)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

【0059】

収量: 0.085 g (収率: 25%)

IR (film法); (cm⁻¹)

3406 (νOH); 2931 (νC-H); 1621, 1505, 1436 (νC=C(aromatic))

¹H-NMR (500 MHz, 溶媒CDCl₃, 内部標準TMS): δ (ppm) = 0.8

4~2.38 (b, 28.0H, H^a, H^b),

3.98~4.22 (m, 4.0H, H^c),

6.09~7.42 (m, 8.0H, aromatic H^d, H^e),

8.65~9.56 (m, 8.0H, OH^f)

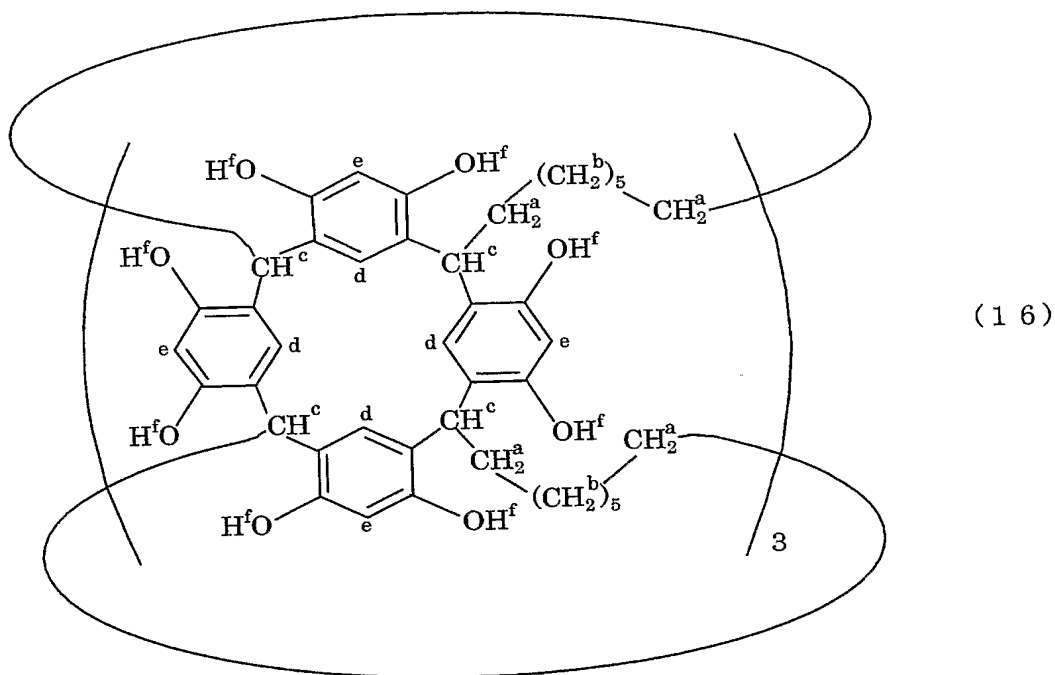
質量分析MALDI-TOF-MS

計算値 (m/z) 2075.06 [M+Na]⁺

実測値 (m/z) 2074.14 [M+Na]⁺

【0060】

【化19】



【0061】

(実施例 8 : 1, 10-デカンジアルとレゾルシノールによる CRA の合成)
 1, 7-ヘプタンジアルに代えて、1, 10-デカンジアル 0.34 g (2 mmol) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして合成を行い、構造確認を行った。この化合物の構造を式 (17) に示す。なお、式 (17) において、各水素原子の位置に付した記号 (a ~ f) は、NMR のデータにおける水素の記号に対応するものである。

【0062】

収量: 0.042 g (収率: 6%)

IR (film 法); (cm^{-1})

3406 (ν_{OH}); 2931 ($\nu_{\text{C-H}}$); 1621、1505、1436 ($\nu_{\text{C=C}}$ (aromatic))

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、溶媒 CDCl_3 、内部標準 TMS): δ (ppm) = 0.8

0 ~ 2.33 (b, 32.0 H, H^a , H^b),

3.98 ~ 4.22 (m, 4.0 H, H^c),

6.09 ~ 7.42 (m, 8.0 H, aromatic H^d , H^e),

8.65 ~ 9.56 (m, 8.0 H, OH^f)

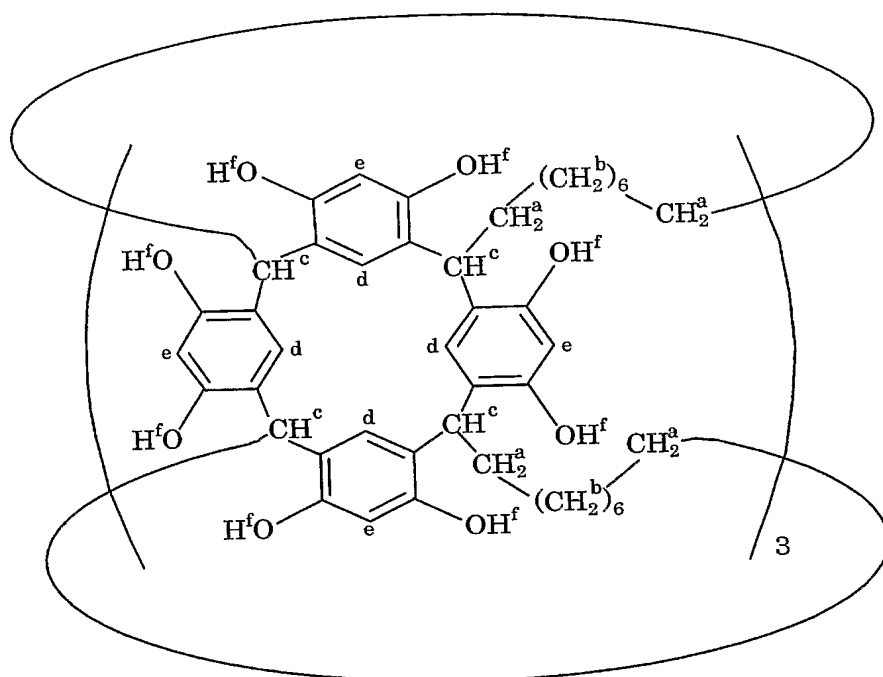
質量分析 MALDI-TOF-MS

計算値 (m/z) 1440.76 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

実測値 (m/z) 1440.70 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

【0063】

【化20】



(17)

【0064】

(実施例9:メチルレゾルシノールとグルタルアルデヒドによるCRAの合成)
 レゾルシノール 22.0 g (0.2 mol) をエタノール 45 mL に溶解させ塩酸 15 mL 加えた。この溶液を攪拌しながら 5℃まで氷冷し、グルタルアルデヒドの 50% 水溶液 4.0 g (0.02 mol) をゆっくりと滴下した。その後、80℃で48時間加熱し、濁った黄色の溶液が得られた。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ取後、メタノールで3回ずつ洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(18)に示す。なお、式(18)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

【0065】

収量: 0.81 g (収率: 13%)

IR (film法): (cm⁻¹)

3406 (νOH); 2931 (νC-H); 1621、1505、1436 (νC=C(aromatic))

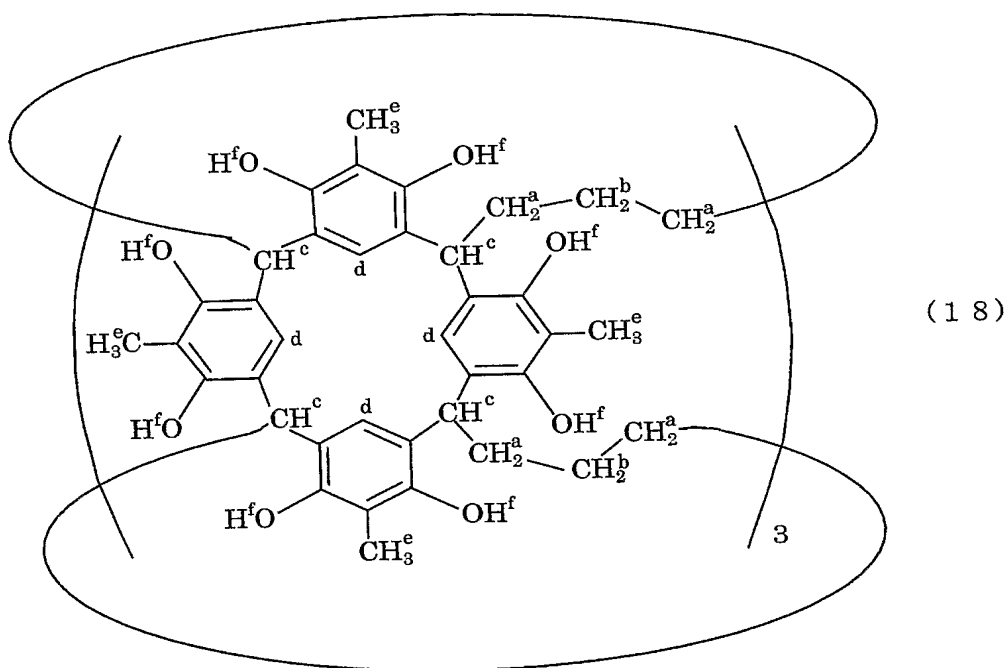
¹H-NMR (500 MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS): δ (ppm) = 0.96~1.97 (m, 24.0H, H^a, H^b, H^e)、
 4.00~4.41 (m, 4.0H, H^c)、
 6.21~7.24 (m, 4.0H, H^d)、
 8.10~9.10 (m, 8.0H, H^f)

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値 (m/z) 1894.84 [M+Na]⁺実測値 (m/z) 1894.53 [M+Na]⁺

【0066】

【化 21】



【0067】

実施例 9 で得られた化合物の $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY スペクトルをとったところ、ベンゼン環のプロトン同士のカップリングが確認され、CRA 環同士が接近していることが確認された。この結果も得られた化合物が環状 3 量体であることを裏付けている。

【産業上の利用可能性】

【0068】

以上説明してきたように、本発明のカリックスアレーン系の化合物は、包摂化合物としての利用が期待でき、更に OH 基を多く有することから官能基の導入による機能化が容易な新規な化合物である。そして、本発明の製造方法により、このような化合物を用意に製造することができる。更に、本発明の中間体は、このような化合物の原料として好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】 本発明のカリックスアレーン系化合物を合成する際の反応機構及び中間体の一例を示す図である。

【図 2】 本発明のカリックスアレーン系化合物を合成する際の反応機構及び中間体の一例を示す図である。

【図 3】 グルタルアルデヒド／レゾルシノール比と収率との関係を示すグラフである。

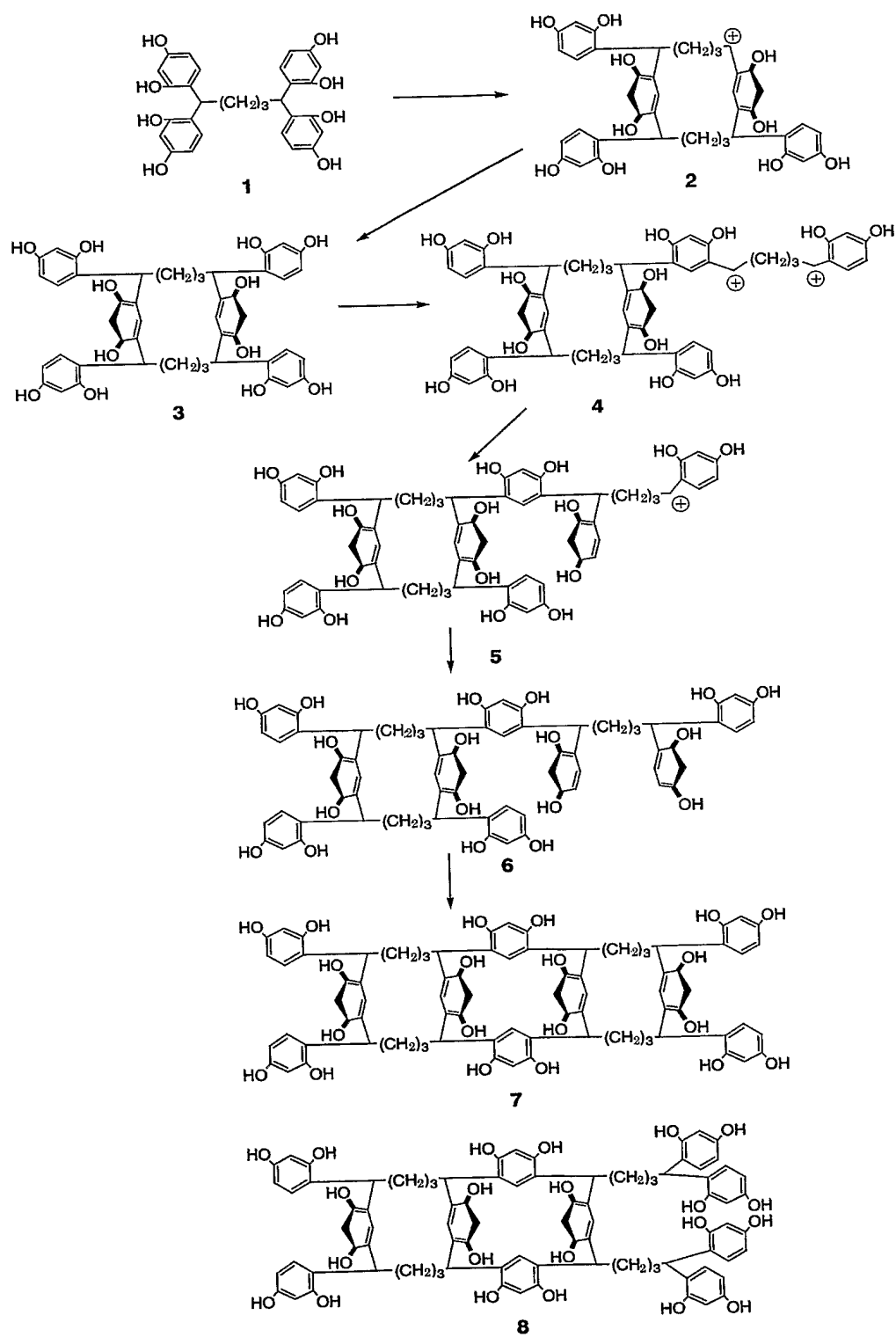
【図 4】 反応時間と収率との関係を示すグラフである。

【図 5】 モノマー濃度と収率との関係を示すグラフである。

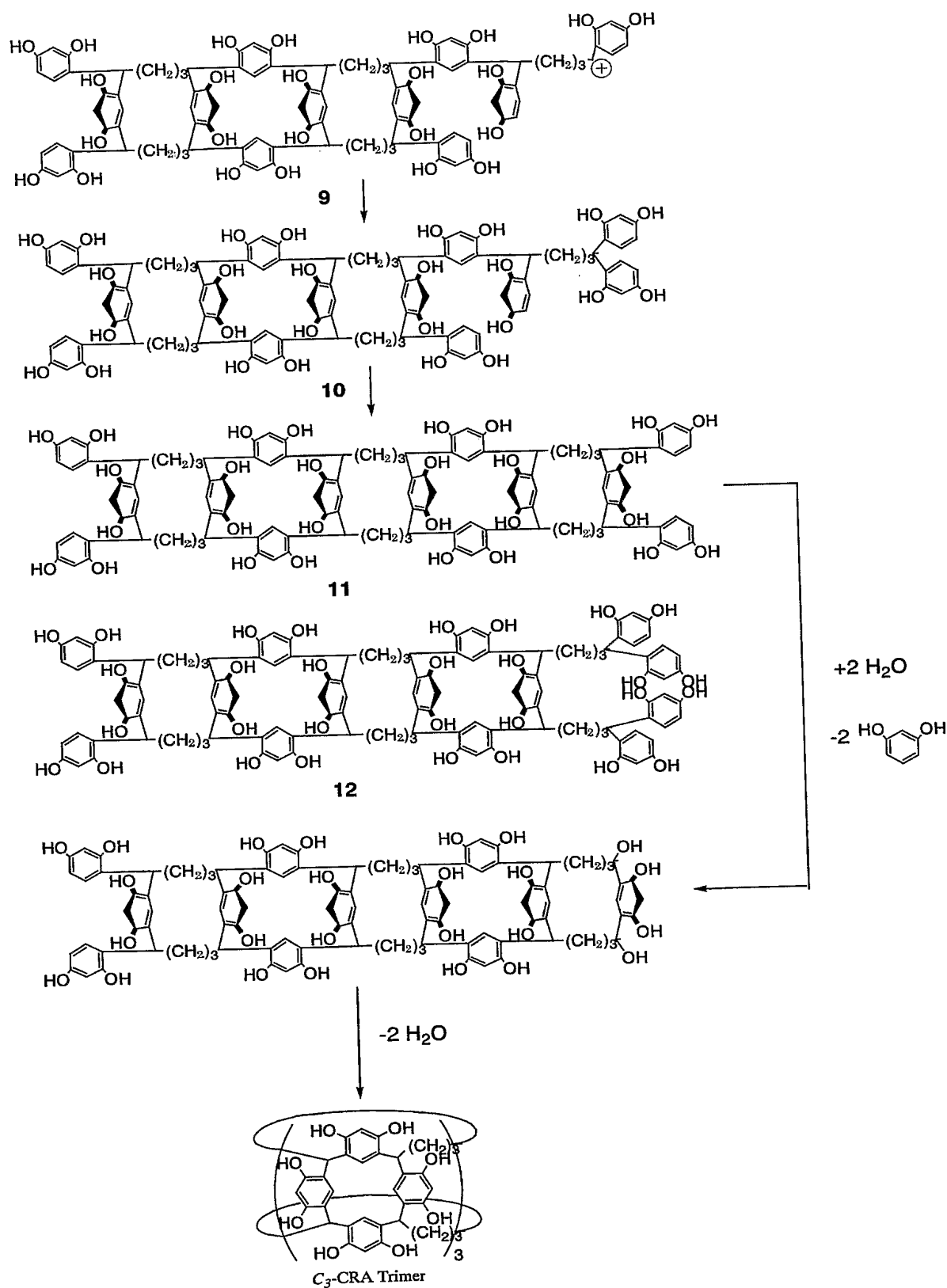
【図 6】 実施例 6 において得られた中間体の MALDI-TOF-MS のスペクトルデータを示す図である。

【書類名】 図面

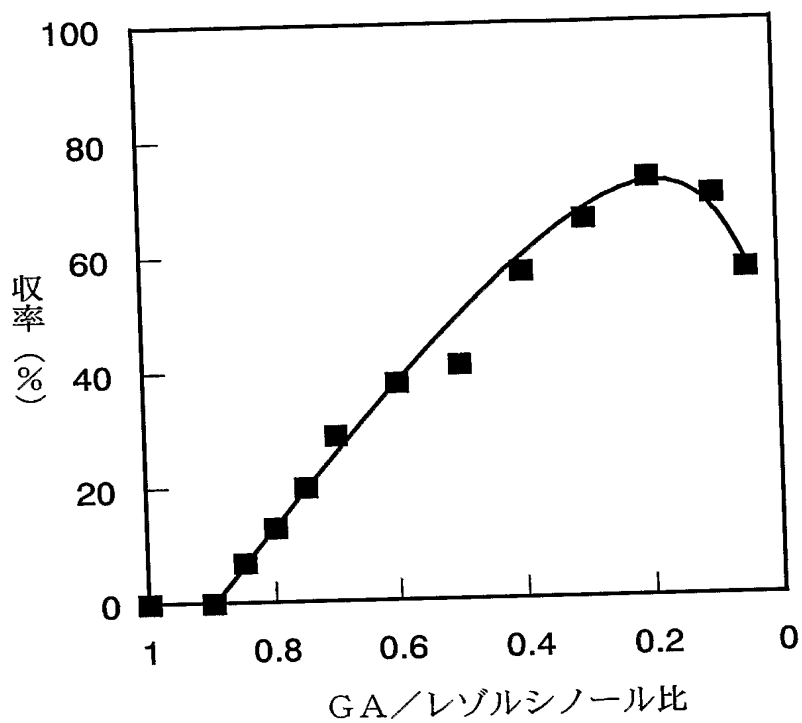
【図 1】



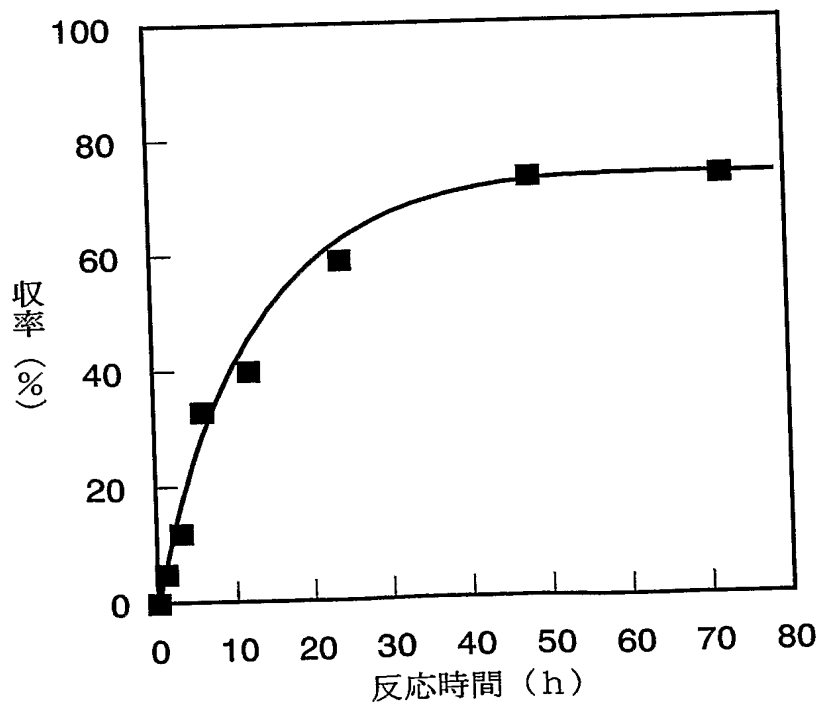
【図 2】



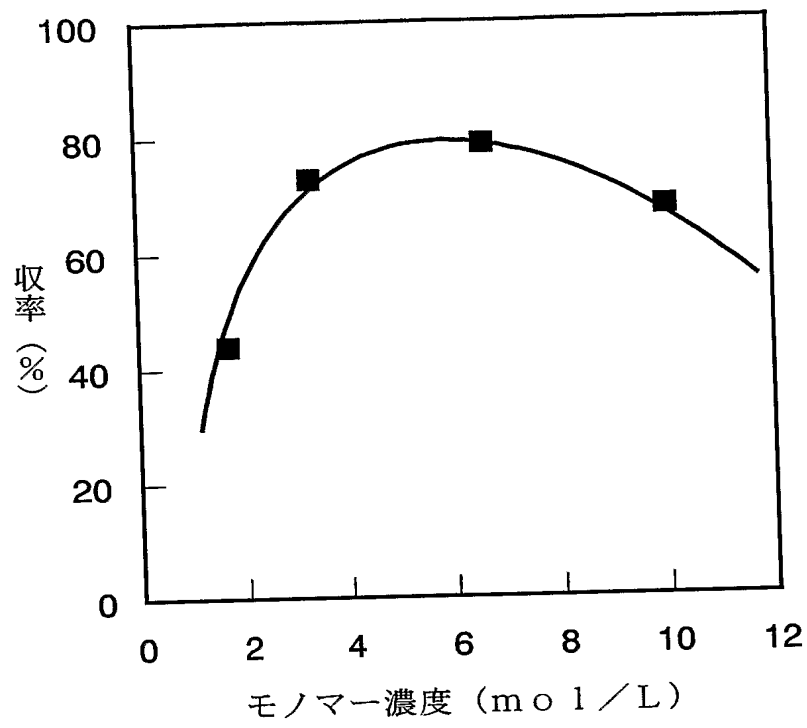
【図 3】



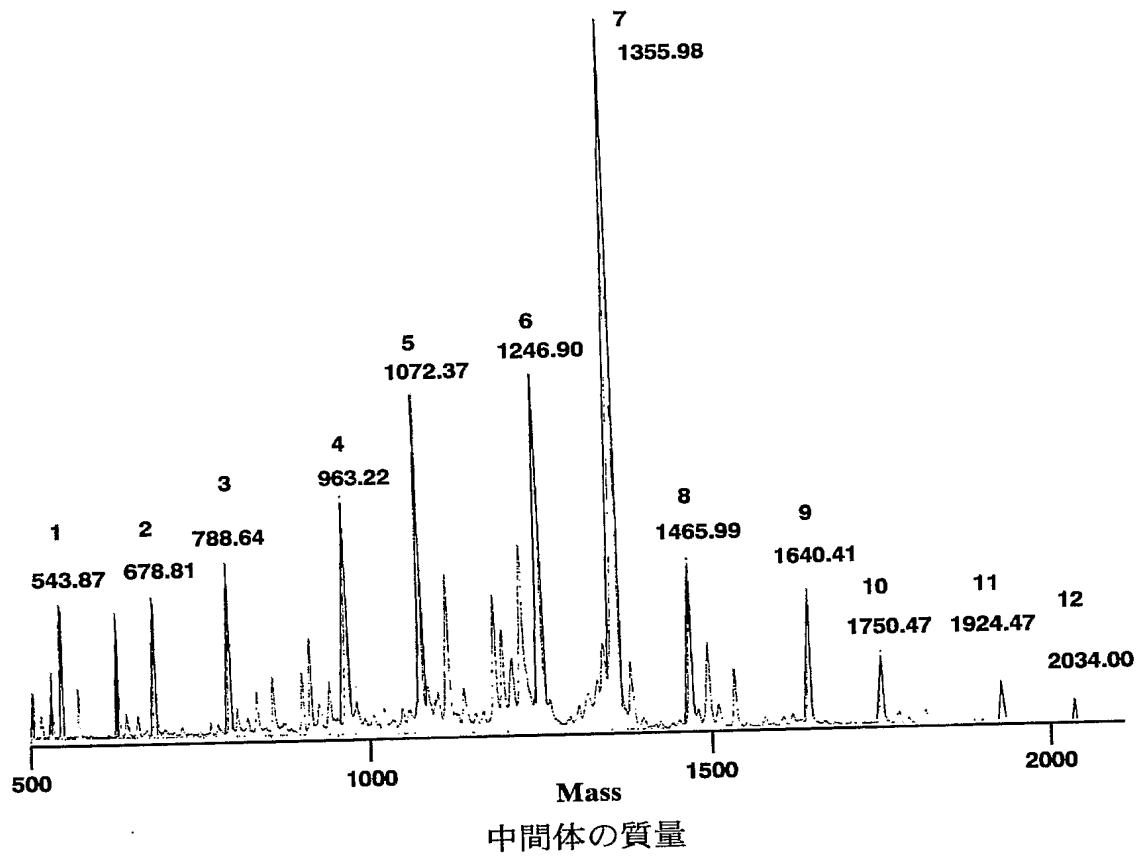
【図 4】



【図 5】



【図 6】



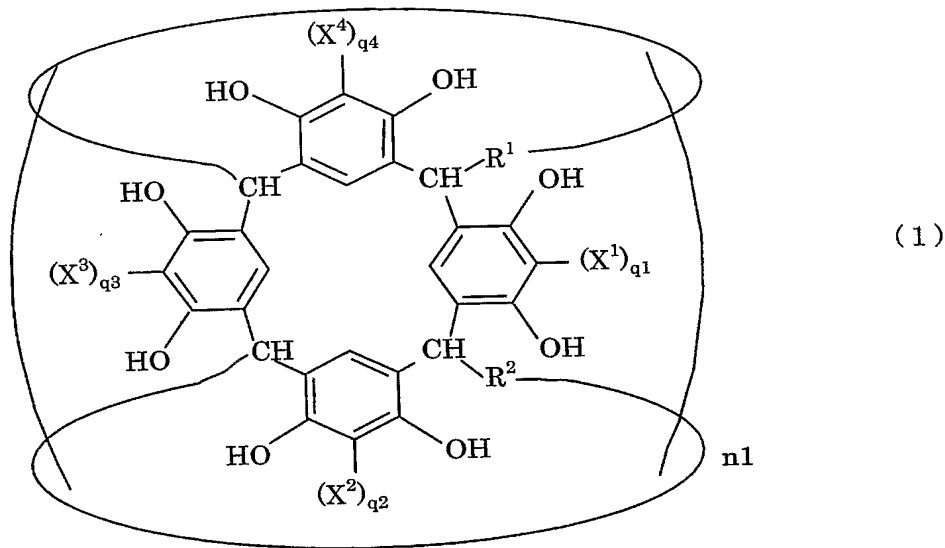
【書類名】要約書

【要約】

【課題】包摂化合物としての利用が期待でき、官能基の導入による機能化が容易な新規なカリックスアレーン系化合物、その製造方法及びその中間体を提供する。

【解決手段】式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物、その中間体及びこのような化合物を好適に製造できる製造方法である。

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は相互に独立にハロゲン原子、炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^1 、 q^2 、 q^3 、 q^4 は相互に独立に1又は2の整数； $n1$ は2～3の整数を表す。)

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 8 4 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 2 1 8 3 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 9 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3 丁目 2 7 番 1 号

氏 名

学校法人神奈川大学

特願 2004-028400

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

2003年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏名

J S R 株式会社